

Docket No.: 255261US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Ronan GARREC, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/FR03/00201

INTERNATIONAL FILING DATE: January 22, 2003

FOR: TREATMENT OF ORGANIC POLLUTION ON AN INORGANIC SUBSTRATE

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

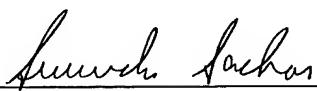
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
France	02 01387	25 January 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/FR03/00201. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



\_\_\_\_\_  
Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

10/501557



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE

Rec'd PCT/PTO 16 JUL 2004

REC'D 07 APR 2003

WIPO.

PCT

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 23 JAN. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété Industrielle  
Le Chef du Département des brevets

#### DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

1er dépôt

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Remplir impérativement la 2ème page.

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 190600

REMISE DES PIÈCES		Réservé à l'INPI	
DATE	25 JAN 2002	NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE	
LEU	75 INPI PARIS	À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE	
N° D'ENREGISTREMENT	0201387	MONSIEUR JEAN-PIERRE LEBAS	
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		SAINT-GOBAIN RECHERCHE	
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE	25 JAN. 2002	SERVICE DES BREVETS	
PAR L'INPI		39, QUAI LUCIEN LEFRANC	
Vos références pour ce dossier (facultatif) PL2 2002003 FR		93300 AUBERVILLIERS	
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input checked="" type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date / /
		N°	Date / /
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		N°	Date / /
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		TRAITEMENT DE POLLUTION ORGANIQUE SUR UN SUBSTRAT INORGANIQUE	
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		<input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date / / / N° <input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date / / / N° <input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date / / / N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE	
Prénoms			
Forme juridique		SOCIETE ANONYME	
N° SIREN		. . . . .	
Code APE-NAF		. . .	
Adresse	Rue	18, AVENUE D'ALSACE	
	Code postal et ville	92400	COURBEVOIE
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UNITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

Réserve à l'INPI

REMISE DES PIÈCES	
DATE	26 JAN 2002
LEU	75 INPI PARIS
N° D'ENREGISTREMENT	0201367
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

DB 540 W / 150620

Vos références pour ce dossier : (facultatif)		PL2 2002003 FR
<b>6. MANDATAIRE</b>		
Nom		LEBAS
Prénom		JEAN-PIERRE
Cabinet ou Société		SAINT-GOBAIN RECHERCHE
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		422-5/S.006
Adresse	Rue	39, QUAI LUCIEN LEFRANC
	Code postal et ville	93300 AUBERVILLIERS
N° de téléphone (facultatif)		01.48.39.59.53
N° de télécopie (facultatif)		01.48.34.66.96
Adresse électronique (facultatif)		
<b>7. INVENTEUR (S)</b>		
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée
<b>8. RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
<b>9. RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
<b>10. SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>		<p>Jean-Pierre LEBAS Pouvoir 422-5/S.006</p> 
		<p>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI G. MARTIN</p> 

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

## TRAITEMENT DE POLLUTION ORGANIQUE SUR UN SUBSTRAT INORGANIQUE

5

La présente invention concerne le traitement de pollution organique sur un substrat inorganique, notamment du type présentant une fonctionnalité par le fait qu'il est constitué d'une ou plusieurs couches empilées, chacune pouvant être d'épaisseur aussi faible que 10 nm par exemple, et/ou qu'il présente une morphologie de surface particulière.

Le substrat inorganique consiste en un métal, un alliage métallique, une céramique, un verre, oxyde ou matériau essentiellement minéral, notamment, dans ces deux derniers cas, sous forme de revêtements en couches minces. L'invention revêt un intérêt particulier quand le substrat est transparent et requiert une qualité optique élevée, qu'il s'agisse d'un substrat en verre, ou en verre muni d'une ou plusieurs couches de revêtement fonctionnelles.

Peut être employé un verre sodocalcique, notamment un verre flotté tel qu'utilisé pour véhicules de transport, pour le bâtiment ou autre application de verre plat, ou un verre de type bouteille ou flacon, un borosilicate du type pyrex, un verre au phosphate utilisable comme prothèse ou verre optique, un verre au plomb (cristal), un aluminosilicate tel qu'une vitrocéramique, ou un matériau solide amorphe exempt de silice.

En tant que couches fonctionnelles revêtant le verre de manière connue, citons des couches bas-émissive, anti-solaire, anti-reflets, de décoration (par exemple matée à l'acide, sérigraphiée, laquée, émaillée, texturée par laminage entre des rouleaux ou par d'autres procédés équivalents), ou des couches texturées hydrophobes et/ou oléophobes ou hydrophiles et/ou oléophiles, certaines pouvant ne pas être en face 1 des vitrages, c'est-à-dire par convention celle destinée à être en contact avec l'atmosphère extérieure (et non avec l'atmosphère d'une enceinte de bâtiment ou de véhicule par exemple). Certaines de ces couches sont décrites dans les demandes WO 02/02472, WO 97/10186, WO 97/10185, WO 01/32578 incorporées ici à titre de référence.

Les sources de pollution organique sont diverses ; peuvent être cités les hydrocarbures provenant des gaz d'échappement de véhicules de transport, ou divers produits de combustion en suspension dans l'atmosphère, ou des sources plus ponctuelles. Ainsi s'est-il avéré que le silicium utilisé à la périphérie des vitrages multiples ou utilisé comme joint de montage des vitrages dans les feuilures des portes ou fenêtres avait une tendance très forte à migrer, de sorte qu'une zone du vitrage distante jusqu'à 15 à 20 cm du bord puisse être polluée. Le polysulfure, le néoprène, pouvant également entrer dans la constitution de vitrages, notamment multiples, ou leur montage dans les cadres de fenêtres et portes, sont également des sources de pollution potentielles.

Or, la formation d'une pollution organique sur un substrat du type mentionné ci-dessus peut amoindrir la performance recherchée pour le substrat. Dans le cas de substrat à fonctionnalité très sensible, la pollution organique est susceptible de faire écran ; elle forme des traces plus ou moins tenaces, et diminue la qualité de visibilité à travers un substrat transparent.

D'autre part, lorsque le substrat consiste en couches aussi minces que précité, ou comporte une texturation à motifs de dimensions de l'ordre de 10 à 200 nm, le problème se pose de trouver le moyen de supprimer les effets négatifs de la pollution organique sans détruire le substrat, mais au contraire en préservant sa morphologie de surface le cas échéant et en restaurant sa fonction initiale dans sa qualité et sa durabilité, à l'égal de ce qu'elle était avant formation de la pollution.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de traitement de pollution organique sur un substrat de verre, d'oxyde ou de tout autre matériau essentiellement minéral ou métallique, caractérisé en ce qu'il consiste en un traitement électrique, un traitement UV ozone ou un traitement par flamme, éventuellement suivi d'un lavage. Ce procédé s'est révélé apte à supprimer tout effet d'une pollution organique, de manière à régénérer divers substrats dans leurs états antérieurs à la formation de la pollution, sans qu'aucune fragilisation apparente du substrat n'en résulte, et sans destruction des morphologies de surface même aux motifs les plus fins (texturation).

Selon une réalisation particulièrement pratique de l'invention, ledit traitement électrique est choisi parmi les traitements du type de la décharge couronne ou l'action d'un champ électrique.

Dans une application, ledit substrat est hydrophile et/ou oléophile. En effet une pollution organique confère en général un caractère hydrophobe prononcé au substrat sur lequel elle est déposée, tout en y adhérant fortement, de sorte qu'il est difficile de l'en détacher. Cette difficulté particulière a pu être surmontée grâce à l'invention, en vue de restaurer l'hydrophilie et/ou oléophilie initiale. Dans ce mode du présent procédé, deux variantes principales sont à distinguer.

Conformément à une première variante, ledit substrat comprend une couche à base de dérivé au moins partiellement oxydé de silicium choisi parmi le dioxyde de silicium ou des oxydes sous-stoéchiométriques en oxygène du silicium, l'oxycarbure ou l'oxynitrule de silicium. Cette couche, déposée par sol-gel ou par pyrolyse, notamment en phase gazeuse CVD, est décrite dans la demande WO 01/32578, et se distingue par un angle de contact à l'eau faible, favorisant la formation d'un film liquide fin ne gênant pas la vision à travers un vitrage notamment, empêchant la formation de gouttelettes de buée, ainsi que par une géométrie de surface présentant des globes et procurant un effet de capillarité. Ce substrat est remarquable dans sa propriété hydronettoyante, c'est-à-dire son aptitude à englober et entraîner une éventuelle salissure dans le film liquide fin et uniforme. Par contre une pollution organique relativement tenace et/ou en quantité relativement importante, devra être éliminée, de préférence, sans destruction de la morphologie de surface à globes, ce que permet le procédé de l'invention.

Une seconde variante du mode préféré consiste en ce que ledit substrat comprend une couche comportant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé sous forme anatase, sous forme rutile ou sous forme d'un mélange d'anatase et de rutile. Cette couche, obtenue à partir d'au moins un précurseur de titane, le cas échéant en solution, par pyrolyse en phase liquide, par une technique sol-gel ou encore par pyrolyse en phase vapeur, est connue notamment des demandes WO 97/10185, WO 97/10186 et WO 99/44954. Elle est hydrophile après exposition à la lumière, et apte à dégrader les salissures d'origine organique par un processus d'oxydation radicalaire. Il convient néanmoins, dans cette variante également, d'éliminer des pollutions organiques tenaces ou en quantités importantes et susceptibles de faire écran entre la lumière et la couche de  $TiO_2$ , inactivant cette dernière.

L'invention a d'autre part pour objet un dispositif de mise en œuvre du procédé décrit ci-dessus sur un vitrage simple ou multiple comprenant du verre

monolithique ou feuilleté. Ce dispositif est :

- soit installé à proximité de la chaîne de fabrication du vitrage ou intégré à celle-ci ;
- soit apte à être activé sur le lieu d'installation du vitrage, sous réserve que celui-ci dispose d'une source d'énergie, à moins que le dispositif ne soit autonome sur le plan énergétique.

Un traitement du type de la décharge couronne, notamment, ouvre chacune de ces deux possibilités, mettant notamment à disposition des appareils relativement légers et de petites dimensions, portables et fonctionnant par simple branchement sur le secteur.

Avantageusement, un dispositif de mise en œuvre du procédé ci-dessus comporte un outil terminal apte à être déplacé sur la surface ou à proximité de la surface du substrat, notamment vitrage.

Un autre objet de l'invention consiste en l'application du procédé précédemment exposé à un vitrage simple ou multiple comprenant du verre monolithique ou feuilleté, et dans lequel ledit substrat comprend une couche à base de dérivé au moins partiellement oxydé de silicium choisi parmi le dioxyde de silicium ou des oxydes sous-stœchiométriques en oxygène du silicium, l'oxycarbure ou l'oxynitrule de silicium, et/ou une couche comportant  $TiO_2$ .

Un autre objet de l'invention est : un vitrage simple ou multiple comprenant du verre monolithique ou feuilleté, qui a été soumis au procédé de traitement ci-dessus, et qui est destiné à un véhicule de transport aérien, aquatique ou terrestre, en particulier à une automobile, au bâtiment (fenêtre, porte, élément de mobilier sanitaire ou autre tel que cabine de douche, table, tablette...), au mobilier urbain (abribus...), à un élément décoratif d'intérieur tel qu'un aquarium ou d'extérieur, ou à l'électroménager (porte de four, tablette de réfrigérateur...).

L'invention est maintenant illustrée par les exemples de réalisation suivants.

#### EXEMPLE 1

Des feuilles de verre flotté silicosodocalcique sont assemblées deux à deux, de manière connue, en doubles vitrages, par collage d'un profilé creux métallique entre les feuilles et utilisation d'un mastic de scellement au silicone dans la gorge périphérique.

Certains vitrages ainsi formés sont traités par décharge couronne au moyen d'un appareillage intégré à la chaîne d'assemblage. Cet appareillage comporte

- des têtes de traitement formées chacune d'un couple anode-cathode relié au secteur et positionné à une distance de 0,5 à 2 cm de la surface à traiter, dans un plan parallèle à celle-ci. Un champ électrique est créé entre chaque anode et la cathode correspondante, et l'air situé entre les deux est projeté sur le vitrage.
- 5 Chaque tête de traitement est active pour une largeur de vitrage d'environ 6 cm ; plusieurs têtes de traitements peuvent ainsi être positionnées côte à côte en fonction de la largeur à traiter du vitrage, l'ensemble des têtes de traitement étant déplacé simultanément le long du vitrage.

Les surfaces traitées dans cet exemple sont constituées de couches de 10  $\text{SiO}_2$  d'une part, et d'oxycarbure de silicium d'autre part, de 50 nm d'épaisseur, formées selon l'enseignement de la demande WO 01/32578 précitée.

Les vitrages non traités présentent des traces par endroit dans leur zone périphérique, affectant la visibilité jusqu'à environ 20 cm du bord. Au contraire, les vitrages traités présentent une qualité, uniformité et durabilité d'hydrophilie 15 excellente et identique à celle d'une feuille de verre monolithique témoin, revêtue de la même couche.

#### EXEMPLE 2

L'exemple 1 est reproduit avec des vitrages ne se différenciant que par le fait que la couche de  $\text{SiO}_2$  est revêtue d'une couche de 20 nm d'épaisseur 20 comportant du  $\text{TiO}_2$  photocatalytique formée selon l'enseignement des demandes WO 97/10185, WO 97/10186, WO 99/44954.

Les constatations sont identiques à celles de l'exemple 1.

#### EXEMPLE 3

Les vitrages de l'exemple 1 sont installés dans des baies de bâtiments en 25 utilisant du silicone comme joint de montage, puis traités selon le même principe, mais au moyen d'un appareil portable.

Les constatations sont identiques à celles de l'exemple 1.

#### EXEMPLE 4

Des doubles vitrages identiques à ceux de l'exemple 1 sont traités par 30 flamme propane-oxygène. Le brûleur est positionné à une distance de 4 à 5 cm de la surface à traiter, et réglé de sorte que les flammes lèchent simplement le verre pour que celui-ci soit assez chaud en surface, mais pas chaud en profondeur. Un simple lavage à l'eau distillée restaure une hydrophilie aussi durable, et de qualité identique à celle présentée par la feuille monolithique témoin.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement de pollution organique sur un substrat de verre, d'oxyde ou de tout autre matériau essentiellement minéral ou métallique, caractérisé en ce qu'il consiste en un traitement électrique, un traitement UV ozone ou un traitement par flamme, éventuellement suivi d'un lavage.
- 5 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit traitement électrique est choisi parmi les traitements du type de la décharge couronne ou l'action d'un champ électrique.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit substrat est 10 hydrophile et/ou oleophile.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit substrat comprend une couche à base de dérivé au moins partiellement oxydé de silicium choisi parmi le dioxyde de silicium ou des oxydes sous-stœchiométriques en oxygène du silicium, l'oxycarbure ou l'oxynitrule de silicium.
- 15 5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit substrat comprend une couche comportant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé sous forme anatase, sous forme rutile ou sous forme d'un mélange d'anatase et de rutile.
6. Dispositif de mise en œuvre du procédé de la revendication 1 sur un vitrage 20 simple ou multiple comprenant du verre monolithique ou feuilletté, installé à proximité de, ou intégré à la chaîne de fabrication du vitrage.
7. Dispositif de mise en œuvre du procédé de la revendication 1 sur un vitrage simple ou multiple comprenant du verre monolithique ou feuilletté, apte à être activé sur le lieu d'installation du vitrage.
- 25 8. Dispositif de mise en œuvre du procédé de la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte un outil terminal apte à être déplacé sur la surface ou à proximité de la surface du substrat, notamment vitrage.
9. Application du procédé selon la revendication 1 à un vitrage simple ou multiple comprenant du verre monolithique ou feuilletté, et dans lequel ledit substrat 30 comprend une couche à base de dérivé au moins partiellement oxydé de silicium choisi parmi le dioxyde de silicium ou des oxydes sous-stœchiométriques en oxygène du silicium, l'oxycarbure ou l'oxynitrule de silicium, et/ou une couche comportant  $TiO_2$ .
10. Vitrage simple ou multiple comprenant du verre monolithique ou feuilletté, qui a

été soumis au procédé de traitement de la revendication 1, destiné à un véhicule de transport aérien, aquatique ou terrestre, au bâtiment, au mobilier urbain, à un élément décoratif d'intérieur ou d'extérieur, ou à l'électroménager.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint-Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 05  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260890

Vos références pour ce dossier (facultatif)	PL2 2002003 FR
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	02/01387

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

TRAITEMENT DE POLLUTION ORGANIQUE SUR UN SUBSTRAT INORGANIQUE

LE(S) DEMANDEUR(S) :

SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE  
18, AVENUE D'ALSACE  
92400 COURBEVOIE

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).

Nom		GARREC	
Prénoms		Ronan	
Adresse	Rue	4, rue Hypollite Bottier	
	Code postal et ville	60200	COMPIEGNE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		CRUX	
Prénoms		Noël	
Adresse	Rue	7, rue Pierre Sauvage	
	Code postal et ville	60200	COMPIEGNE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
Jean-Pierre LEBAS Pouvoir 422-5/S.006			